

Oakscan[®] : procédé de mesure rapide et non destructif des polyphénols du bois de chêne de tonnellerie

Thomas Giordanengo¹, Jean-Paul Charpentier², Nathalie Boizot², Sylvie Roussel³, Jean-Michel Roger⁴, Gilles Chaix⁵, Christophe Robin¹ et Nicolas Mourey¹

¹ Tonnellerie Radoux, 10 avenue Faidherbe, 17503 Jonzac

² Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) d'Orléans, Unité d'Amélioration, Génétique et Physiologie Forestières

³ Ondalys

⁴ Institut de Recherche pour l'Ingénierie de l'Agriculture et de l'Environnement (CEMAGREF), Unité mixte de recherche [Information et Technologie pour les Agro-Procédés](#)

⁵ Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) de Montpellier, Unité propre de recherche Diversité Génétique et Amélioration des Espèces Forestières

Résumé

Les polyphénols extractibles contenus dans le bois de chêne des barriques de tonnellerie sont des composés très importants car ils ont une influence sur la couleur et sur les propriétés organoleptiques des vins qu'ils enrichissent. Les analyses chimiques de laboratoire qui permettent de les mesurer sont réalisées sur des extractions, nécessitent un délai de réalisation très long et ne permettent d'analyser que des lots de matière par échantillonnage. Le procédé de mesure rapide et non destructif Oakscan[®] a été développé par la tonnellerie Radoux. Il se fonde sur la spectrométrie proche infrarouge et permet de mesurer la teneur en polyphénols en quelques secondes, directement sur le bois massif. Le contenu polyphénolique de chaque douelle est alors mesuré, permettant une meilleure maîtrise de la matière première entrant dans la composition des fûts.

MOTS CLEFS : Polyphénols – chêne – ellagitannins – tonnellerie – SPIR

Introduction

Les apports des fûts aux vins et les transformations des vins au cours de l'élevage sous bois peuvent être séparés en deux catégories : les apports et transformations aromatiques et les apports et transformations polyphénoliques. Ces deux catégories d'apport peuvent être reliées sur le plan de certains effets organoleptiques, mais sont bien distincts sur le plan chimique.

Les polyphénols du chêne transmis au vin ont un impact important sur les modifications qui s'opèrent au cours de l'élevage. Ils ont des répercussions sur le profil sensoriel, modifient la structure tannique du vin, la couleur et ont un rôle protecteur vis-à-vis de la dégradation oxydative [1, 2, 3, 4, 5].

La famille de composés extractibles du bois dénommée « polyphénols » regroupe une grande diversité de molécules. Le point commun de ces molécules est de contenir des cycles phénoliques, mais leur origine est très variée.

Dans le bois de chêne, les tannins hydrolysables ou ellagitannins représentent la majorité des polyphénols. Huit ellagitannins sont actuellement identifiés. Il s'agit, par ordre de prépondérance, de la castalagine et de la vescalagine (cf. figure 1), de la grandinine, et des roburines A, B, C, D et E. Il existe plusieurs autres types de polyphénols du bois tel que les tannins condensés ou flavonoïdes, les dérivés de lignine, ou encore les coumarines ou les stilbènes.

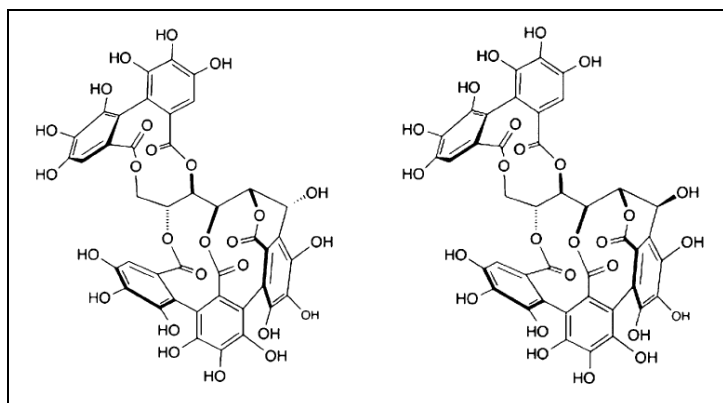


Figure 1 : structures chimiques de la castalagine (à gauche) et de la vescalagine (à droite)

La composition en polyphénols du bois de chêne de tonnellerie est fortement variable, et a donné lieu à de nombreuses études [6, 7, 8, 9]. Il existe plusieurs facteurs influençant la variabilité en polyphénols dans le bois de chêne : l'origine botanique, la provenance géographique, les conditions écologiques de croissance, le traitement sylvicole, ou encore la variabilité génétique.

Par ailleurs, la variabilité au sein d'un même arbre est importante : elle peut atteindre un facteur de 3 à 5 [10, 11]. Il est ainsi difficile de qualifier la teneur en polyphénols au sein d'un arbre sans réaliser un grand nombre de mesure.

Cette variabilité de composition chimique en polyphénols du bois de chêne compromet la reproductibilité de l'élevage du vin sous bois. Une meilleure maîtrise de l'élevage en fût peut alors être réalisée en contrôlant l'apport en polyphénols du bois de chêne.

En laboratoire, il existe plusieurs méthodes d'analyses chimiques qui permettent d'évaluer la teneur en polyphénols dans les extraits de bois de chêne. Pour réaliser ces analyses, le bois doit subir une extraction, ce qui implique un délai d'obtention des résultats. Par ailleurs, l'expérience montre que la réalisation de grandes séries d'extraction génère des difficultés de mise en œuvre.

Des recherches antérieures ont montré l'intérêt de la spectrométrie proche infrarouge comme technique de mesure rapide et non destructive du taux d'extraits dans du bois d'eucalyptus [12] ou dans du bois de mélèze [13]. Le service R&D de la Tonnellerie Radoux s'est intéressé à cette technologie et à sa capacité à doser les polyphénols du bois de chêne.

Après trois années d'étude en partenariat avec l'INRA, le CEMAGREF, le CIRAD et la société Ondalys, la tonnellerie Radoux a développé le système de contrôle industriel Oakscan®, qui procure une mesure de la teneur en polyphénols de chaque douelle de chêne français fabriquée à la tonnellerie.

Le principe de fonctionnement de la spectrométrie proche infrarouge est présenté dans la première partie du document. La synthèse des résultats ayant permis le développement du système de contrôle Oakscan® est ensuite exposé.

1. La spectrométrie proche infrarouge : technologie de mesure rapide et non destructive de la composition des matériaux.

La spectrométrie proche infrarouge est une méthode d'analyse couramment utilisée dans le secteur agroalimentaire ou pharmaceutique. Cette technique repose sur l'absorption sélective du rayonnement proche infrarouge par les composés chimiques de la matière.

1.1 Principe physique de la spectrométrie proche infrarouge

L'infrarouge est un rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 700 et 50 000 nanomètres (cf. figure 2). Il peut être subdivisé en trois domaines : le proche infrarouge (700 à 2500nm), le moyen infrarouge (2500 à 25000 nm) qui est employé en spectroscopie infrarouge « classique », et l'infrarouge lointain (25000 à 50000nm).

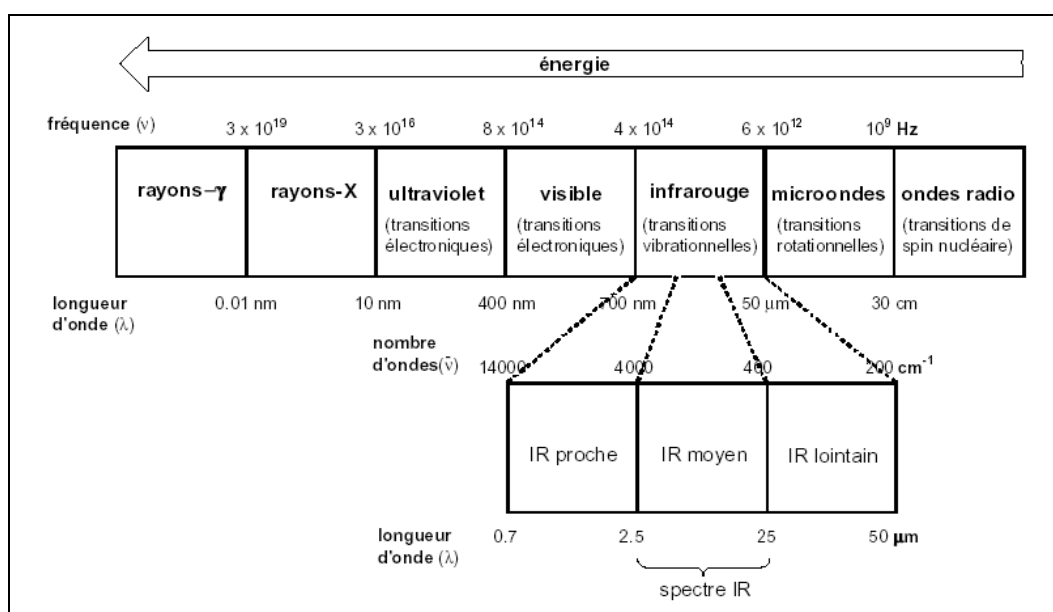


Figure 2 : le rayonnement infrarouge dans le spectre électromagnétique

Sous l'incidence d'un rayonnement infrarouge, les liaisons chimiques de la matière absorbent une partie de l'énergie du rayonnement et entrent en vibration. L'absorption énergétique est spécifique pour chaque matériau.

Les fréquences et les modes de vibration d'une liaison chimique dépendent de la nature de la liaison et de son environnement. La figure 3 présente les modes de vibration caractéristiques d'une chaîne hydrocarbonée.

La liaison chimique peut être modélisée comme un système de vibration anharmonique. Chaque mode de vibration possède ainsi plusieurs fréquences de vibration :

- la fréquence fondamentale

Elle correspond à la fréquence principale de vibration de la liaison, et est caractérisée par une forte absorption d'énergie. Sur le plan du rayonnement, les fréquences fondamentales correspondent aux ondes du moyen infrarouge.

- les fréquences harmoniques

Il existe plusieurs fréquences harmoniques de vibration pour chaque liaison chimique. L'intensité de l'énergie absorbée diminue plus l'harmonique est importante.

- Les fréquences de combinaison

Il existe souvent des interactions entre les modes de vibration d'une liaison et ceux d'autres liaisons : ces interactions se traduisent par l'apparition de bandes de combinaisons.

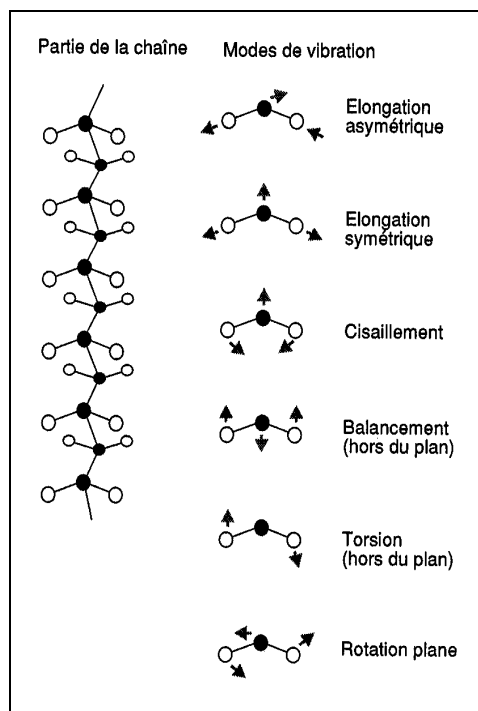


Figure 3 : Exemple de vibrations atomiques : la chaîne hydrocarbonée. de Bertrand et Dufour [14]
cercle noir : atome de carbone
cercle blanc : atome d'hydrogène

La région spectrale du proche infrarouge est le domaine des bandes harmoniques et des bandes de combinaison.

1.2 La mesure en spectrométrie proche infrarouge

Selon le principe de conservation de l'énergie, l'intensité de la radiation incidente (I_0) est égale à la somme des intensités des radiations absorbées (I_A), transmises (I_T) et réfléchies ($I_R = I_r + I_{rd}$) (figure 4).

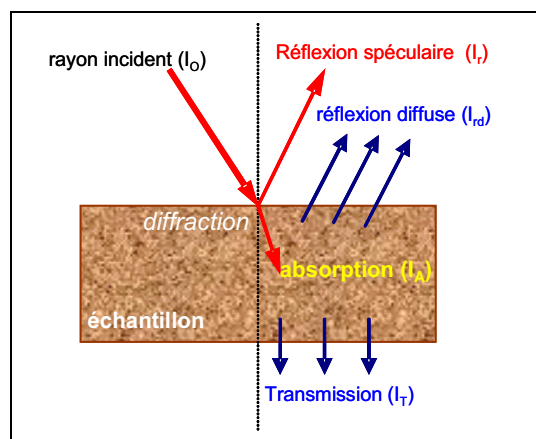


Figure 4 : phénomènes de réflexion diffuse et de transmission

Son application en spectroscopie permet de calculer les proportions d'énergie lumineuse absorbées à partir des résultats des mesures de l'intensité transmise ou réfléchie :

- **Transmittance T** : est définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente :

$$T = I_T / I_0$$

Elle représente la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon de part en part.

- **Réflectance R** : représente la partie de la lumière qui est réfléchie. Elle est définie par le rapport de l'intensité réfléchie sur l'intensité incidente : $R = I_R / I_0$.

Il faut noter la différence entre la réflexion spéculaire, qui correspond à la réflexion à la surface de l'échantillon (l'échantillon se comporte alors comme un miroir) et la réflexion diffuse, qui provient d'une

pénétration du rayonnement à l'intérieur de l'échantillon. Le rayonnement se réfléchit de manière aléatoire sur plusieurs liaisons chimiques avant de ressortir de l'échantillon. L'intensité du rayonnement réfléchi dépend de ces deux types de réflexion.

- **Absorbance A** : est définie comme le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance ou de la réflectance : $A = \text{Log} (1 / T)$ ou $A = \text{Log} (1 / R)$. Elle représente la partie de l'énergie lumineuse absorbée par l'échantillon.

Il est plus difficile d'interpréter le spectre proche infrarouge que son équivalent dans la région du moyen infrarouge. Dans cette région spectrale, les pics d'absorptions énergétiques sont nombreux, larges et ils se chevauchent : l'assignation est difficile. La figure 5 présente le spectre d'absorbance proche infrarouge d'un échantillon de bois massif de chêne mesuré en réflectance, ainsi que quelques pics d'absorbance caractéristiques.

Cependant, le proche infrarouge est bien adapté au développement d'applications analytiques car l'absorbance mesurée dans cette plage de longueur d'onde est corrélée à la composition du produit. Par ailleurs, il n'est pas nécessaire de diluer les échantillons, ce qui permet une acquisition spectrale directe sur le matériau brut.

Le spectre proche infrarouge contient donc une information importante sur la matière. Étant donné d'une part, un certain chevauchement des bandes spectrales des différents constituants et d'autre part, des facteurs inhérents à l'échantillon lui-même (granulométrie, température, humidité...), de nombreuses interférences apparaissent et perturbent la proportionnalité entre énergie absorbée et concentration. Un étalonnage de l'appareil avec une analyse de référence est alors nécessaire : la spectrométrie proche infrarouge est une méthode indirecte.

Il faut avoir recours à des méthodes statistiques multivariées pour extraire l'information spectrale. La spectrométrie proche infrarouge est alors associée à la Chimiométrie, « science de l'utilisation des méthodes mathématiques, statistiques et informatiques dans le but d'améliorer l'extraction des informations obtenues à partir de données analytiques » [15]. Ces méthodes sont parfois complexes à mettre en œuvre mais ont permis aux applications de se développer au cours des dernières décennies.

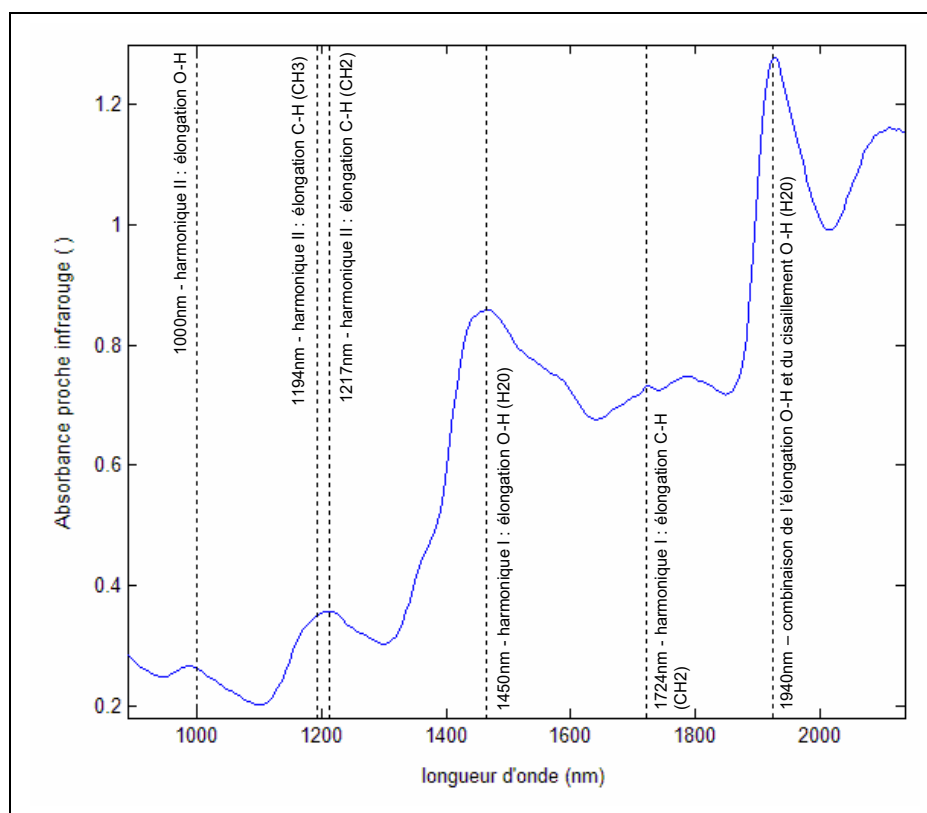


Figure 5 : Spectre d'absorbance d'un échantillon de chêne massif mesuré en réflectance.

Référence assignation : Osborne et Fearn 1993

1.3 Applications industrielles de la spectrométrie proche infrarouge

Norris, Hart et Golumbic, du ministère de l'agriculture des Etats-Unis, développent la première application analytique de la spectrométrie proche infrarouge en 1962 [16]. Ils utilisent la spectrométrie proche infrarouge pour mesurer la teneur en eau dans des céréales. En 1972, le laboratoire de la *Canadian Grain Commission* emploie la spectrométrie proche infrarouge pour l'analyse de routine des protéines du blé.

Ces premières applications en agroalimentaire ouvrent de nombreuses perspectives. La spectrométrie proche infrarouge est alors étudiée comme méthode d'analyse rapide et non destructive dans divers domaines comme la pharmaceutique [17] ou la pétrochimie [18]. Aujourd'hui, la SPIR permet non seulement de réaliser des mesures quantitatives de composés chimiques, mais aussi de faire de la discrimination, comme par exemple de la détection de provenance [19] ou de la détection variétale [20].

Dans le monde viticole, l'intérêt pour la spectrométrie s'est tout d'abord porté sur les analyses œnologiques de laboratoire (acidité totale, pH, indices de polyphénols, glucose, fructose...). Les mesures sont effectuées en transmittance sur le vin ou le jus de raisin, en utilisant la gamme du moyen infrarouge [21, 22, 23].

Quelques années plus tard, un système permettant l'analyse de la qualité de la vendange entrant au chai est également mis au point [24]. Les paramètres œnologiques classiques sont analysés, ainsi que certains métabolites produits par les micro-organismes responsables de l'altération des baies de raisins. Dans le même temps, l'IFV, le CEMAGREF et l'INRA proposent un capteur proche infrarouge permettant de mesurer plusieurs indicateurs de la maturité des grappes de raisin sur la parcelle (indice de maturité, acidité totale, acide malique et tartrique, IPT, anthocyanes).

Vers la fin des années 1980, l'industrie papetière travaille sur cette technologie [25], mais il faudra attendre la fin des années 1990 pour que les premières recherches sur le matériau bois commencent. Plusieurs études de laboratoire sont effectuées, et utilisent la spectrométrie proche infrarouge pour mesurer les teneurs en cellulose, lignine et extraits [26, 12, 27, 13].

La mesure sur bois massif, plus rapide car ne nécessitant pas de préparation des échantillons, remplace la mesure sur bois broyé. Bien qu'il faille tenir compte de l'anisotropie du matériau, la méthode gagne en efficacité, et la mesure non destructive est alors possible.

2. Développement du système de contrôle Oakscan® : mesure en ligne de la teneur en polyphénols dans le bois de chêne de tonnellerie

2.1 Matériel et Méthodes

Afin de construire un étalonnage proche infrarouge de la teneur en polyphénols dans le bois de chêne, une base d'échantillons de référence a été réalisée. Quatre cents merrains de chêne français ont été prélevés sur le parc de maturation de la tonnellerie Radoux. Ils proviennent de trente trois lots de bois différents, et sont sélectionnés pour avoir une grande variabilité de provenance (cf. figure 6) et de grain.

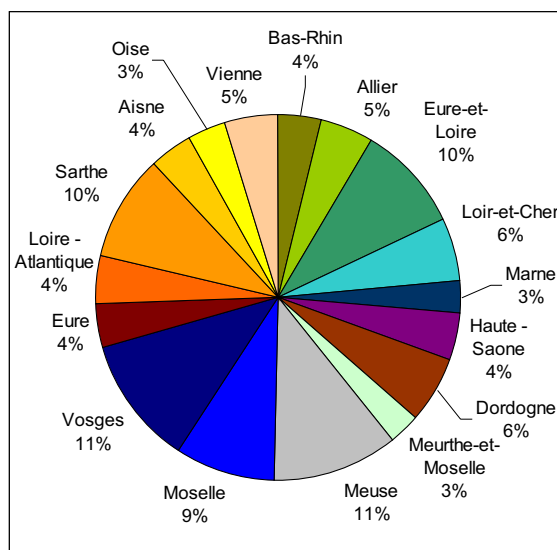


Figure 6 : Répartition de l'échantillonnage par provenance géographique

Ces échantillons de bois massif ont été divisés en deux parties, la première étant conservée pour la mesure proche infrarouge et la seconde utilisée pour les analyses de laboratoire.

Le laboratoire de l'Unité d'Amélioration, Génétique et Physiologie Forestières de l'INRA d'Orléans a analysé la composition chimique en polyphénols des échantillons. Les blocs de bois massif sont broyés en poudre (taille des particules environ 40µm), puis sont extraits avec un solvant acétone-eau (80 : 20), en chambre froide (4°C) à l'aide d'ultrasons. La quantité de polyphénols présente dans les extraits a été mesurée avec plusieurs techniques. Les concentrations en ellagitannins du chêne (castalagine, vescalagine, grandinine et roburines) sont déterminées par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les phénols totaux des extraits sont dosés par une méthode colorimétrique utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu [28]. Le taux d'extraits et la densité optique de l'extraction à 280nm sont également mesurés.

Les mesures proche infrarouge sont effectuées avec un spectromètre Bruker Vector 22/Ni. Ce spectromètre est un appareil à transformée de Fourier, dont la plage de mesure se situe entre 12500 et 3500 cm⁻¹. L'acquisition spectrale est réalisée sur bois massif, avec une résolution de 8 cm⁻¹ et un temps d'acquisition d'une seconde. Une référence en or fritté est utilisée pour obtenir l'absorbance.

Un étalonnage proche infrarouge est construit pour chacune des analyses chimiques de référence. Les modèles sont obtenus avec la méthode de régression PLS (*Partial Least Square*). Afin d'estimer la performance des étalonnages, la technique de validation croisée est employée. Le coefficient de détermination (R²), caractérisant la corrélation entre la mesure proche infrarouge et la mesure chimique de référence, et l'écart type résiduel de la validation croisée (SECV), estimant l'erreur de mesure de l'étalonnage, sont utilisés comme critères d'évaluation des modèles. Le critère *Ratio of Performance to Deviation* (RPD) a également été employé : il correspond au rapport entre l'écart type des valeurs de la série de référence et le SECV. Cet indicateur permet de standardiser le critère SECV et de donner une base de comparaison entre les différents étalonnages. Pour plus d'informations sur les méthodes chimiométriques, le lecteur pourra consulter les ouvrages de référence [29, 14, 30].

2.2 Résultats et discussion

La figure 7 représente les distributions des analyses chimiques du taux d'extraits, de la densité optique à 280nm, de l'indice de Folin-Ciocalteu et de la teneur en ellagitannins mesurée par HPLC. L'échantillonnage recouvre une large étendue de teneur en polyphénols. Les coefficients de variation de ces séries d'analyses sont respectivement de 32%, 38%, 20% et de 52%.

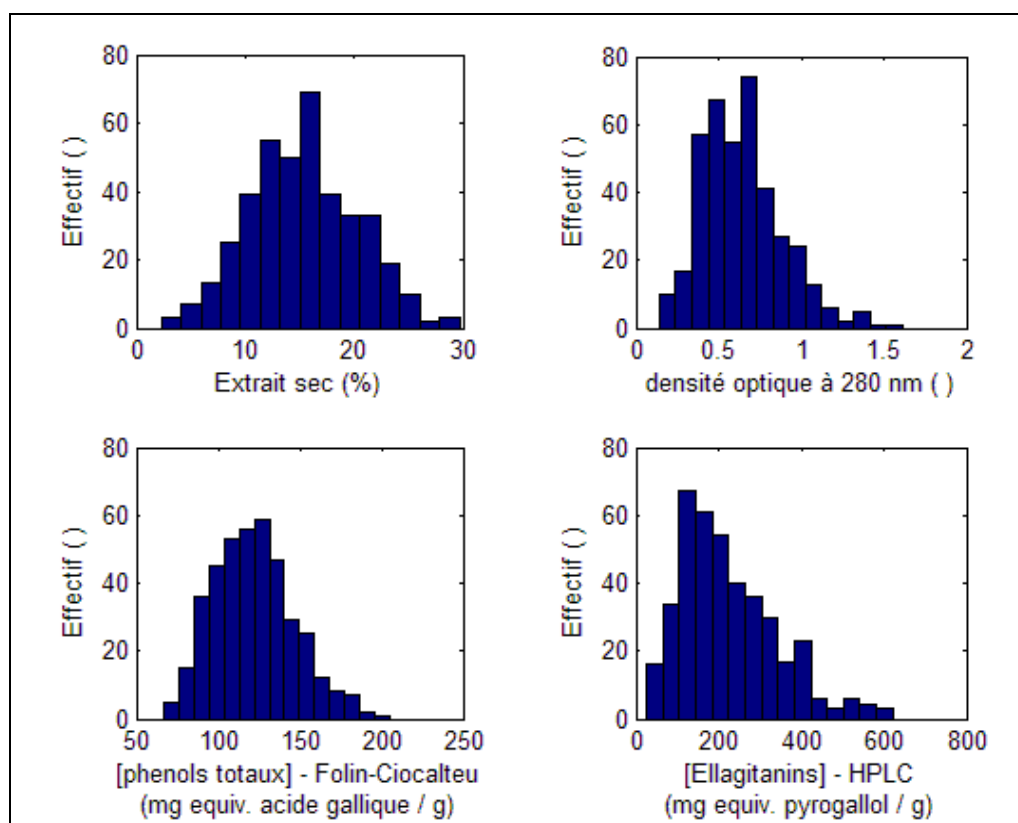


Figure 7 : Distributions des résultats d'analyses chimiques

L'acétone à 80% a été utilisée pour réaliser les extractions chimiques. Ce solvant possède une bonne capacité à solubiliser les extractibles du chêne. C'est pour cette raison que les valeurs moyennes de teneurs en polyphénols sont importantes (moyenne respectives de 15,3%, 0,64 unité de DO280, 122 mg équivalent d'acide gallique/g de matière sèche et 224 mg équivalent de pyrogallol / g de matière sèche). Par ailleurs, les valeurs maximales de taux d'extraits mesurées sont fortes et probablement surévaluées. Ceci peut provenir de la méthode de mesure du taux d'extraits (méthode massique) qui est moins précise que les trois autres mesures chimiques effectuées. Ceci se confirme par l'incertitude de mesure de l'extrait sec évaluée par répétabilité (cf. tableau 1).

Tableau 1 : Répétabilité des analyses chimiques

	Répétabilité de la mesure	Répétabilité / moyenne de la série
Taux d'extraits (%)	2,1	14%
Densité optique à 280nm ()	0,05	8%
Phénols totaux mesurés au réactif de Folin-Ciocalteu (mg équivalent acide gallique / g de MS)	6,9	6%
Somme des ellagitannins mesurés par HPLC (mg équivalent pyrogallol / g de MS)	20,5	9%

Les résultats d'étalonnage proche infrarouge sont donnés dans le tableau 2. Les étalonnages les plus performants sont obtenus avec les analyses chimiques de référence de l'indice de Folin-Ciocalteu ($R^2 = 0,81$ et SECV = 11 mg équivalent acide gallique / g de matière sèche) et avec la mesure des ellagitannins par HPLC ($R^2 = 0,84$ et SECV = 45,6 mg équivalent pyrogallol / g de matière sèche). La figure 8 présente les corrélations entre les valeurs de référence et la mesure proche infrarouge pour ces deux étalonnages.

Tableau 2: Synthèse des étalonnages proche infrarouge de la quantité de polyphénols

Analyse chimique de référence	Statistiques analyses de référence			critères étalonnage		
	N	m	std	SECV	R ²	RPDcv
Taux d'extraits (%)	400	15,3	4,9	3,3	0,54	1,5
Densité optique à 280nm ()	400	0,64	0,24	0,11	0,79	2,2
Phénols totaux mesurés au réactif de Folin-Ciocalteu (mg équivalent acide gallique / g de MS)	400	122	25	11	0,81	2,4
Somme des ellagitannins mesurés par HPLC (mg équivalent pyrogallol / g de MS)	400	224	118	45,6	0,84	2,6
Castalagine (mg équivalent pyrogallol / g de MS)	400	68	36	16	0,79	2,2
Vescalagine (mg équivalent pyrogallol / g de MS)	400	42	31	20	0,58	1,5

N : effectif de la série ; m : moyenne ; std : écart type ; SECV : écart type résiduel de la validation croisée ; R² : coefficient de détermination.

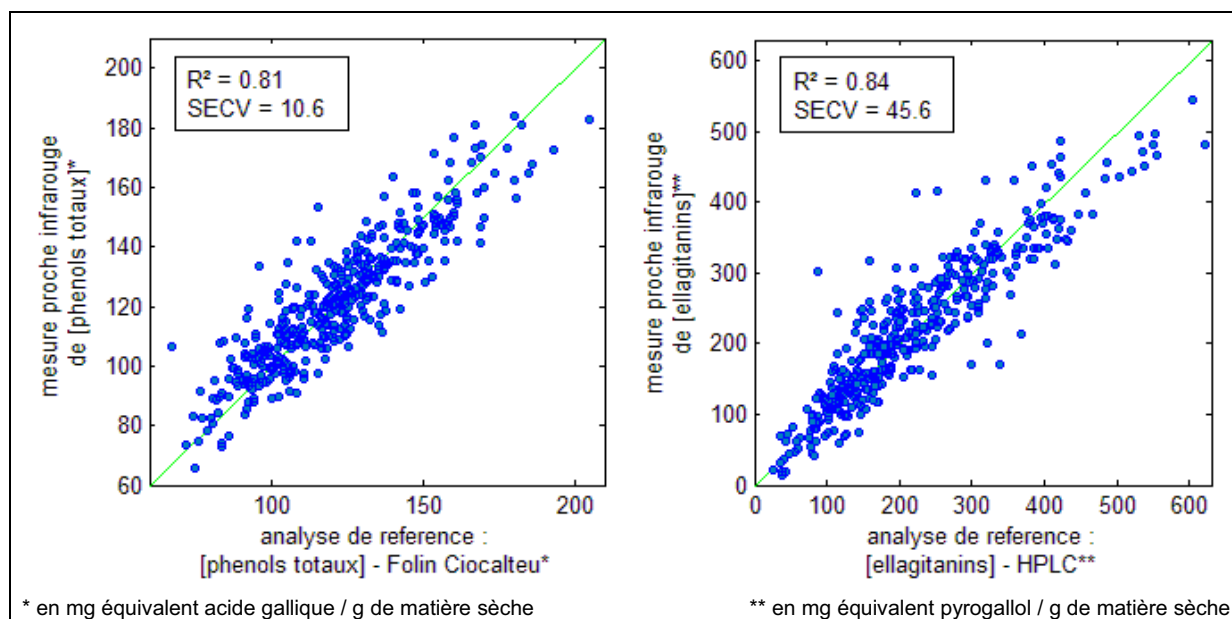


Figure 8 : Corrélation des analyses chimiques de laboratoire et de la mesure proche infrarouge (indice de Folin-Ciocalteu à gauche et Ellagitannins par HPLC à droite)

Les quatre méthodes d'analyse de laboratoire ne quantifient pas les mêmes groupes de molécules. En effet, la mesure du taux d'extraits est une méthode massive qui chiffre la teneur en composés extractibles de tout type contenus dans le bois. Bien que les polyphénols représentent la large majorité de ces composés, de nombreuses autres familles de molécules sont extraites. De même, la mesure de DO280 se fonde sur l'absorption UV à 280 nm caractéristique des cycles benzéniques du groupement phénol. Cependant, l'absorbance à 280nm est également sensible à d'autres groupements chimiques. Bien que ces deux méthodes soient des indicateurs pertinents, elles ne sont pas spécifiques des polyphénols du chêne.

L'indice de Folin-Ciocalteu est une analyse colorimétrique qui dose la quantité de cycles phénoliques présents dans les extraits mais elle n'est pas à proprement parlé spécifique des composés phénoliques. Les autres composés comme par exemple les protéines et les sucres réducteurs qui ont également une réponse au réactif de Folin-Ciocalteu ne sont quasiment plus représentés dans le duramen. Nous avons vérifié par des mesures différentielles avant et après fixation des composés phénoliques des extraits du duramen de chêne sur des colonnes spécifiques qu'il y avait moins de 1% d'autres molécules que des composés phénoliques extractibles du bois de chêne qui avait une réponse au réactif de Folin-Ciocalteu.

La chromatographie liquide quantifie spécifiquement la teneur de chacun des ellagitannins.

Si on analyse le critère RPDseccv, les étalonnages ne présentent pas tous la même efficacité (cf. tableau 2). Les étalonnages les plus performants sont obtenus avec les méthodes qui dosent spécifiquement les polyphénols et ellagitannins. Ces méthodes de référence ont par ailleurs une bonne fiabilité, avec une répétabilité inférieure à 10% (cf. tableau 1).

Des essais d'étalonnage proche infrarouge des teneurs en castalagine et vescalagine ont également été réalisés (cf. tableau 2). Ces étalonnages sont moins performants que celui réalisé pour la somme des ellagitannins mesurés par la même technique.

Ces résultats montrent que la spectrométrie proche infrarouge est un outil pertinent pour mesurer la teneur en polyphénols dans le bois massif de chêne français.

Les résultats de cette étude sont à la base du développement du système de contrôle Oakscan®.

Développement du système de contrôle Oakscan®

Les analyses chimiques de laboratoire qui permettent de mesurer les teneurs en ellagitannins de chêne existent depuis plusieurs décennies. Néanmoins, ces analyses sont effectuées sur des extractions en laboratoire, qui nécessitent un délai de réalisation très long. De plus elles sont complexes et coûteuses, et ne permettent donc d'analyser par échantillonnage que des lots de matière dont la variabilité intrinsèque est mal connue. Or seules des analyses douelle par douelle, lors de la constitution d'une barrique, permettent d'en garantir la composition.

Le système de contrôle Oakscan® est la première application capable de fournir une mesure de la quantité de tannins contenus dans le bois massif de chêne en quelques secondes.

Ce procédé industriel conçu par la tonnellerie Radoux a nécessité un travail important lors de la mise en ligne pour garantir sa robustesse et modéliser la variabilité du bois de chêne. Des études de représentativité de l'analyse et de reproductibilité ont confirmé la pertinence de la méthode de mesure.

Conclusions

La spectrométrie proche infrarouge s'est révélée être un outil de mesure rapide et non destructif qui est efficace pour mesurer la teneur en tannins dans le bois massif de chêne. En se basant sur cette technologie et en l'adaptant aux contraintes de la production industrielle, le système de contrôle Oakscan® a été développé par la tonnellerie Radoux. Il permet de mesurer rapidement et de manière efficace et précise la teneur en tannins contenue dans chaque douelle fabriquée à la tonnellerie.

Des plans d'expériences menés jusque dans les chais et qualifiés à l'aveugle par analyses sensorielles sur vins ont montré les avantages significatifs apportés par ce système de contrôle.

Aujourd'hui, toutes les douelles entrant dans la composition des fûts Radoux sont scannées et tracées par un marquage code à barre. Ainsi, en complément des outils traditionnels de sélection et de maturation des bois, les apports tanniques de chaque douelle sont analysés pour assurer une homogénéité optimale des sélections de bois en fonction des objectifs œnologiques recherchés par les utilisateurs.

Bibliographie

- [1] POCKOCK, K.F., SEFTON, M.A. et WILLIAMS, P.J., 1994. "Taste thresholds of phenolics extracts of French and American oakwood: the influence of oak phenols on wine flavour". American journal of enology and viticulture, **45:4**: pp. 429-434.
- [2] VIVAS, N. et GLORIES, Y., 1996. "Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging". American journal of enology and viticulture, **47:1**: pp. 103-107.
- [3] PUECH, J.L., MERTZ, C., MICHON, V., LE GUERNEVE, C. et DOCO, T., 1999. "Evolution of Castalagin and Vescalagin in ethanol solutions. Identification of new derivatives". Journal of Agriculture and Food Chemistry, **47:5**: pp. 2060-2066.
- [4] MOSEDALE, J.R., PUECH, J.L. et FEUILLAT, F., 1999. "The influence on wine flavour of the oak species and natural variation of heartwood components". American journal of enology and viticulture, **50:4** pp. 503-512.
- [5] QUIDEAU, S., JOURDES, M., LEFEUVRE, D., MONTAUDON, D., SAUCIER, C., GLORIES, Y., PARDON, P. et POURQUIER, P., 2005. "The chemistry of wine polyphenolic C-Glycosidic Ellagitannins targeting human topoisomerase II". Chemistry a European Journal, **11**: pp. 6503-6513.
- [6] SNAKKERS, G., NEPVEU, G., GUILLEY, E. et CANTAGREL, R., 2000. "Variabilité géographique, sylvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chênes sessiles français (*Quercus petraea* Liebl.): polyphénols, octalactones et phénols volatils". Annals of Forest Science, **57**: pp. 251-260.
- [7] DOUSSOT, F., PARDON, P., DEDIER, J. et DE JESO, B., 2000. "Individual, species and geographic origin influence on cooperage oak extractible content (*Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl.)". Analusis, **28** pp. 960-965.
- [8] DOUSSOT, F., DE JESO, B., QUIDEAU, S. et PARDON, P., 2002. "Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting ; influence of tree species, geographic location, and single-tree effects". Journal of Agricultural and Food Chemistry, **50** pp. 5955-5961.
- [9] PRIDA, A., BOULET, J.C., DUCOUSO, A., NEPVEU G. et PUECH, J.L., 2006. "Effect of species and ecological conditions on ellagitannin content in oak wood from an even-aged and mixed stand of *Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl.". Annals of Forest Science, **63**: pp. 415-424.
- [10] MASSON, G., MOUTOUNET, M. et PUECH J.L., 1995. "Ellagitannin content of oak wood as a function of species and sampling position in the tree". American journal of enology and viticulture, **46:2** pp. 262-268.
- [11] MOSEDALE, J.R., CHARRIER, B. et CROUCH, N., JANIN G., SAVILL P.S., 1996. "Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (*Quercus robur* and *Q. petraea*). A comparison of two French forests and variation with heartwood age". Annals of Forest Science, **53**: pp. 1005-1018.
- [12] BAILLÈRES, H., DAVRIEUX, F. et HAM PICHAVANT, F., 2002. "Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program". Annals of Forest Science, **59**:5-6: pp. 479-490.
- [13] GIERLINGER, N., SCHWANNINGER, M., HINTERSTOISSER, B. et WIMMER, R., 2002. "Rapid determination of heartwood extractives in *Larix* sp by means of Fourier transform near infrared spectroscopy". Journal of near Infrared Spectroscopy, **10**:3: pp. 203-214.
- [14] BERTRAND, D., et DUFOUR, E., 2000. *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. TEC & Doc, collection STAA.
- [15] GELADI, P., 1995. An overview of multivariate spectral data analysis spectral data analysis dans *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*, édité par DAVIES A.M.C. AND WILLIAMS P. NIR Publications, Chichester, UK.
- [16] HART, J. R., NORRIS, K. H. et GOLUMBIC, C., 1962. "Determination of the Moisture Content of Seeds by Near-Infrared Spectrophotometry of Their Methanol Extracts". Cereal Chemistry **39**: pp. 94-99.
- [17] ULMSCHNEIDER, M., WUNUNBURGER, A. et PENIGALT, E., 1999. "Using Near-Infrared Spectroscopy for the non-invasive identification of five pharmaceutical substances in sealed vials". Analusis **27** pp. 854-856.
- [18] ROMEO, M. J., ADAMS, M. J., HIND, A. R., BHARGAVA, S. K. et GROCOTT, S. C., 2002. "Near infrared prediction of oil yield from oil shale". Journal of near Infrared Spectroscopy **10**:3: pp. 223-231.
- [19] LISTER, S. J., DHANOA, M. S., STEWART, J. L. et GILL, M., 2000. "Classification and comparison of Gliricidia provenances using near infrared reflectance spectroscopy". Animal Feed Science and Technology **86**:3-4: pp. 221-238.
- [20] PEREZ, D. P., SANCHEZ, M. T., CANO, G. et GARRIDO, A., 2001. "Authentication of green asparagus varieties by near-infrared reflectance spectroscopy". Journal of Food Science **66**:2: pp. 323-327.
- [21] DUBERNET M., et DUBERNET, M., 1999. "Utilisation de l'analyse infrarouge multiparamétrique à transformée de Fourier en oenologie de routine". Revue Française d'Oenologie **181** pp. 10-13.

- [22] COZZOLINO, D., KWIATKOWSKI, M. J., PARKER, M., CYNKAR, W. U., DAMBERGS, R. G. *et al.*, 2004. *Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy*. *Analytica Chimica Acta*, 513: pp. 73-80.
- [23] PATZ, C.-D., BLIEKE, A., RISTOW, R. et DIETRICH, H., 2004. *Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis*. *Analytica Chimica Acta*, 513: pp. 81-89.
- [24] DUBERNET M., et DUBERNET, M., DUBERNET V., LERCH M., COULOMB S. ET TRAINEREAU I., 2000. "Analyse objective de la qualité des vendanges par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et réseaux de neurones". *Revue Française d'Oenologie* **185** pp. 18-21.
- [25] BIRKETT, M. D., et GAMBINO, M. J. T., 1988. "Potential applications for near infrared spectroscopy in the pulping industry". *Paper Southern Africa*, **Nov. - Dec.** pp. 34-38.
- [26] MEDER, R., GALLAGHER, S., MACKI, K. L., BÖHLER, H. et MEGLEN, R., 1999. *Rapid determination of the chemical composition and density of Pinus radiata by PLS modelling of transmission and diffuse reflectance FTIR spectra*. *Holzforschung*, **53-3**: pp. 261-266.
- [27] RAYMOND, C. A., et SCHIMLECK, L. R., 2002. *Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameters for cellulose content in Eucalyptus globulus*. *Canadian Journal of Forest Research*, **32-1**: pp. 170-176.
- [28] BOIZOT, N. et CHARPENTIER, J-P., 2006. *Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier*. *Le Cahier des Techniques de l'INRA*, n° spécial 2006, Méthodes et outils pour l'observation et l'évaluation des milieux forestiers, prairiaux et aquatiques, p. 79-82.
- [29] OSBORNE, B. G., FEARN, T. et HINDLE, P. H., 1993. *Practical Nir Spectroscopy With Applications in Food and Beverage Analysis*. LONGMAN SCIENTIFIC & TECHNICAL, Harlow, U.K.
- [30] NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T. et DAVIES, T., 2001. *A User Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. NIR Publications, Chichester, U.K..